

⑤ Int. Cl.  
H 01 j  
C 23 c

⑥ 日本分類  
99 D 13  
12 A 25  
13(7) D 61

⑬ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭48-20944

# 特 許 公 報

⑭ 公告 昭和48年(1973)6月25日

発明の数 1

(全6頁)

BEST AVAILABLE COPY

## ⑭ アルカリ金属発生器

⑮ 特 願 昭44-49695

⑯ 出 願 昭44(1969)6月25日

⑰ 発 明 者 高塩治男

川崎市幸区堀川町72東京芝浦電  
気株式会社堀川町工場内

同 福井梯三

同所

同 入坂頼勝

同所

⑱ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72

⑲ 代 理 人 弁理士 富岡章 外3名

## 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示した一部截欠斜視図、第2図a, bは本発明になるアルカリ金属発生器よりのセシウムあるいはカリウム各金属蒸気発生量を加熱温度との関係を示す曲線図、第3図は同じく混合物の混合割合(Cs+K)/Nb(モル比)と発生温度との関係を示す曲線図、第1表は本発明になる混合物と他の混合物との種々の特性について比較した表である。

## 発明の詳細な説明

本発明は撮像管、光電管等に適用する光電面に好適するアルカリ金属発生器に関する。

従来光電面の作成に使用されるアルカリ金属発生剤は、単一または複数種のアルカリ金属塩に還元剤の単一または複数種を添加して攪拌混合し、その混合物を適当に粉砕して作られていた。前記アルカリ金属塩は光電面の種類によつて単一または複数種が使用されるもので、その種類としては、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウムおよびルビジウムのクロム酸塩、重クロム酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩等が知られている。還元剤としては、主に珪素、ジルコニウム、アル

ミニウムおよび硼素等が知られている。前記光電面を作成するに際しては、重量比で還元剤2に対してアルカリ金属塩1となるように調整した混合物の所定量を導電性金属容器内に充填してアルカリ金属発生器を作り、これを光電面を作成すべき管球の所定位置に配置する。次いで光電面製作工程の必要な時期に、前記金属容器を通電または高周波誘導加熱方式によつて加熱して前記アルカリ金属を遊離させる。このアルカリ金属は、前記管球外周部の少くとも一部を適当な温度に保持させることによつて、予め用意した光電面基体面例えばアンチモン薄膜表面に容易に移動させることができ、更に所定の工程を経て光電面が作成される。

前記金属容器は第1図に示すような形状を示し、容器1は薄い導電性板2を渦巻状に捲回して中空体を作成し、混合物3を收容した後その長手方向に沿つた重合端部4を点溶接し、また中空体の開口部5を圧潰して製造する。

前記溶接点間の間隙は、前記化学反応によつて発生する遊離したアルカリ金属を放出させるためのものである。前記アルカリ金属発生器より相当の量のアルカリ金属を得るには、発熱反応および多量のアルカリ蒸気の発生またはその一方が起る温度に近い温度で動作させなければならない。

アルカリ金属発生器について、光電面の特性例えば光電感度を向上させるためには適当量のアルカリ金属を光電面に凝着させなければならない。従つて急激なアルカリ金属の発生は光電面に凝着するアルカリ量の制御を困難にする。このため発熱現象を緩和する目的で、前記珪素、アルミニウムおよびジルコニウムとアルカリ金属塩に更に緩衝剤としてタングステン等を添加したり、また急激なアルカリ金属の発生はアルカリ金属量の制御を困難にするとともに多量のガス放出をとまなう。このガス放出は光電特性、例えば光電感度等を劣化させる。このためガス放出を防止するためにゲッター作用のあるジルコニウム等を還元剤として

PP03-0385-

00W0-HF

04.4.20

SEARCH REPORT

適用したりしていた。

撮像管の一種であるイメージオルシコンの製造に於てセシウム等のアルカリを発生させる工程ではターゲットおよび2次電子増倍部電極等にアルカリが沈積するとその多寡により管球の寿命および画質に影響を与えるので反応の制御し易さは大きな要素となる。

従つてアルカリ金属発生器に要求される特性としては、管球によつて異なるが、一般に(1)光電感度が大である。(2)安定した発生状態を示す。(3)発生温度が低い。(4)バンク溶解がない。(5)予備加熱条件で発生状態があまり変化しない。(6)発生に到るまでのガス放出が小である。(7)発生状態の制御が容易である。(発生があまり急激でない)(8)還元剤にゲッター作用があると非常によい。(9)定量のアルカリを発生するための体積が比較的小であること。(10)緩衝剤等をなるべく必要としない。(11)ジルコニウムのように爆発の危険性がない。(12)アルカリ金属以外の反応生成物の蒸気圧が低い。(13)発生アルカリ金属の収率が大である等の特性が要求される。

従来の珪素、ジルコニウム、チタニウム、アルミニウム等は還元剤としてアルカリ金属発生器に用いた場合は、前記諸特性を満足するものでなかった。

即ち、珪素Siを還元剤として用いたアルカリ金属発生器では、表1に示すように発生温度が900°Cと高く、発生状態が非常に不安定であり、非常に急激な発熱反応をとる。更に充填用に使用するニッケル容器のバンクあるいは溶解を起すことが時々ある。発生温度が高いことは、管内の他の部品、例えばターゲット等を破損することもあり好ましくない。さらに発生させる場合予備加熱を行わないと、反応はさらに急激で必ずというべき程バンクあるいは溶解を起す。予備加熱を行つても、その予備加熱条件が僅かに変化すれば、例えば温度が±10°C変化することにより反応は非常に変化し、セシウム、カリウム発生量も著しく変化し、バンク溶解の危険をとる可能性がある。従つてアルカリ金属の発生状態の制御が非常に困難である。また尚比重が小さいため一定重量の発生金属の体積が大となり、比較的大きな容器を必要とする。このため管の小形化の支障となるとともにガス放出源ともなり発生にいたるまでの

ガス放出が大となる。またアルカリ金属の収率も悪く、前記ガス放出が大であること等が起因していると思われるが光電感度も低い等多くの欠点を有する。

またジルコニウムを還元剤としてアルカリ金属発生器に用いた場合は、表1に示すように発生温度が900°Cと高く、予備加熱条件により発生状態は変化し、発生状態の制御は比較的難しい。尚比重も比較的小さく、大きな容器を必要とし、ガス放出もある程度ある。またアルカリ金属の収率もあまりよくなく、充電感度もそれほど高くない。さらにジルコニウムは摩擦により爆発の危険があるためアルカリ金属化合物との攪拌混合が非常に困難である欠点を有する。機械化された混合方式が採用できずに乾式にし攪拌混合する場合には、危険防止のため比較的粗粉を用い紙等の上でゆすり攪拌混合すればある程度の危険は防止できるが、攪拌混合が十分でなく、混合物であるジルコニウムとアルカリ金属化合物との均一性は悪い。

このためアルカリ発生状態も各アルカリ金属発生器により不均一となる場合がある。また粗粉を用いるために、反応にあづかるジルコニウムの表面積が小さくなるので一定重量のアルカリ金属を発生させるためには、比較的アルカリ金属混合物を多く必要とする欠点がある。湿式にて攪拌混合すれば爆発の防止にはなるが、水にアルカリ金属化合物が溶けるので使用することが出来ない。またアルコールを用いても僅かに含まれる水分が、アルカリ金属化合物を変化させるとともに、乾燥時におこる凝集がアルカリ金属の均一性を悪くさせ各アルカリ金属発生器のセシウムあるいはカリウムの発生状態を不均一にする諸欠点を有していた。

本発明はニオブウムを還元剤として適用することによつて前記欠点を除去したアルカリ金属発生器を提供するものである。

即ち、例えば、クロム酸セシウムとクロム酸カリウムからなるアルカリ金属塩粉末に、ニオブウム粉末をモル比にて $(Cs+K)/Nb=0.01\sim 5$ となるように混入した混合物を微少な空隙を複数個有する導電性金属容器内に充填して作成されるものである。

以下実施例について本発明を詳細に説明する。

ニオブウムを還元剤とした $(Nb+Cs_2CrO_4+$

5.

$K_2CrO_4$ ) 混合物について  $Cs/K = 4$ ,  $(Cs + K)/Nb = 0.1$  モル比の混合物を作成した。次いで比較のため珪素及びジルコニウムを還元剤として用いた前記ニオブウム同様のモル比の混合物を作成して比較検討した。これら3種の混合物の温度に対するセシウムあるいはカリウムの発生状態を第2図a, bに示す。図示するようにセシウムあるいはカリウムの発生量曲線は珪素では曲線が立ち上がり急激であつて、温度範囲がせまく、ガスが一度に多く発生するおそれがある。ジルコニウムはその曲線はともかく約  $900 \sim 1000^\circ C$  においてその発生量の絶対量が少い。これに対してニオブウムは発生量も多く、また発生温度範囲も広いので安定しており制御しやすいことがわかる。

更に詳述すればニオブウムを還元剤として作成したアルカリ金属混合物は表1に示すようにアルカリ金属の発生温度は  $78^\circ C$  で珪素あるいはジルコニウムに比較して低い温度にて発生するのでアルカリ金属発生器の加熱による管内部品の破損は他の還元剤を用いた混合物に比較して非常に少ない。発生状態は非常に安定で制御も容易で容器の溶断、パンク等は全くない。さらに予備加熱条件が変化しても発生状態は殆んど変化せず予備加熱を行わなくとも、また容器のパンク、溶断は全くなく発生状態もあまり変化しない。さらに嵩比重が大きいため一定量の混合物の体積が小となり容器も小さくてよいので管球の小形化にも適している。また発生に到るまでのガス放出も非常に少

6

なく、アルカリ金属の収率も約80%と大であり、光電感度も大きくなっている。

ジルコニウムのような爆発の危険もなく発生状態が安定であり制御が容易であるのでタングステンのような緩衝剤はなくてもよいものである。

しかしながら、タングステンWあるいは酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を重量比にて10%前後添加することによつて僅かに発生量を抑制することができた。従つて要求される温度-発生量特性に応じて緩衝剤を添加してもよい。

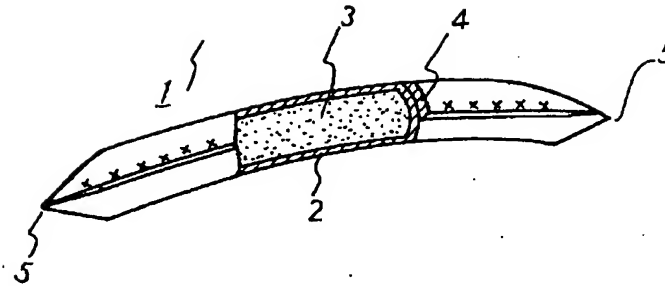
さらにニオブウムを還元剤とし、これとクロム酸セシウムおよびクロム酸カリウム混合物の混合割合(モル比)をそれぞれ変化させた混合物をつくり発生温度を測定した結果を第3図に示す。図示するように混合比を  $(Cs+K)/Nb = 0.01 \sim 5$  にすると良いことが実験的に判明した。なお  $Cs/K$  のモル比についても実験検討した結果、光電感度の点より  $Cs/K = 0.1 \sim 20$  にするとよいことが判明した。

またセシウムおよびカリウムの金属塩としては前記クロム酸塩の他に重クロム酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩等のアルカリ金属塩を用いることが可能であり、その効果は前記したようにクロム酸塩を用いた場合と同様である。

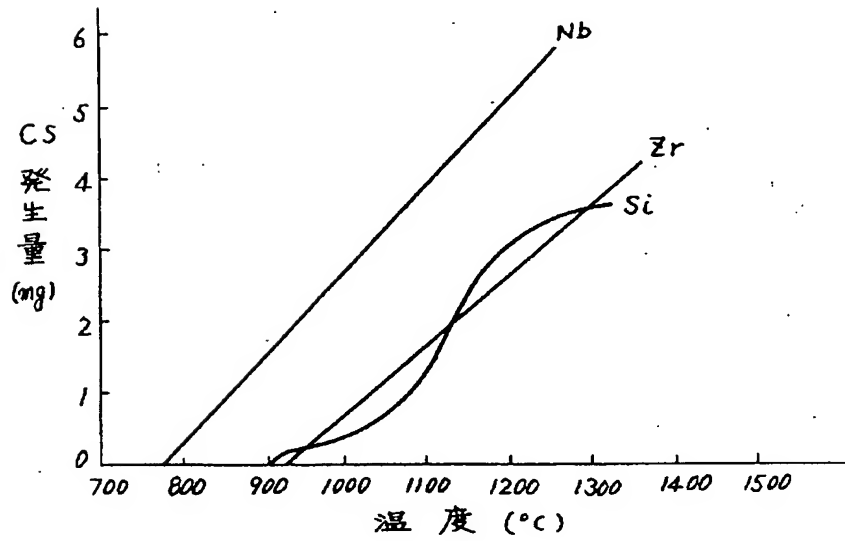
#### ⑦特許請求の範囲

1 導電性金属容器にセシウム金属塩とカリウム金属塩とニオブウムをモル比にして  $(Cs+K)/Nb = 0.01 \sim 5$  となるように混入したことを特徴とするアルカリ金属発生器。

才 1 図

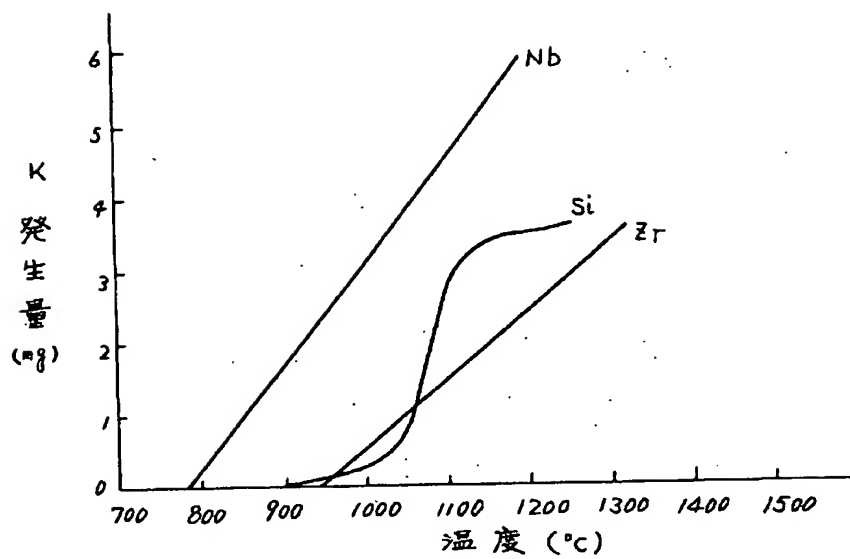


才 2 図 (a)



BEST AVAILABLE COPY

才 2 図 (b)



才 3 図

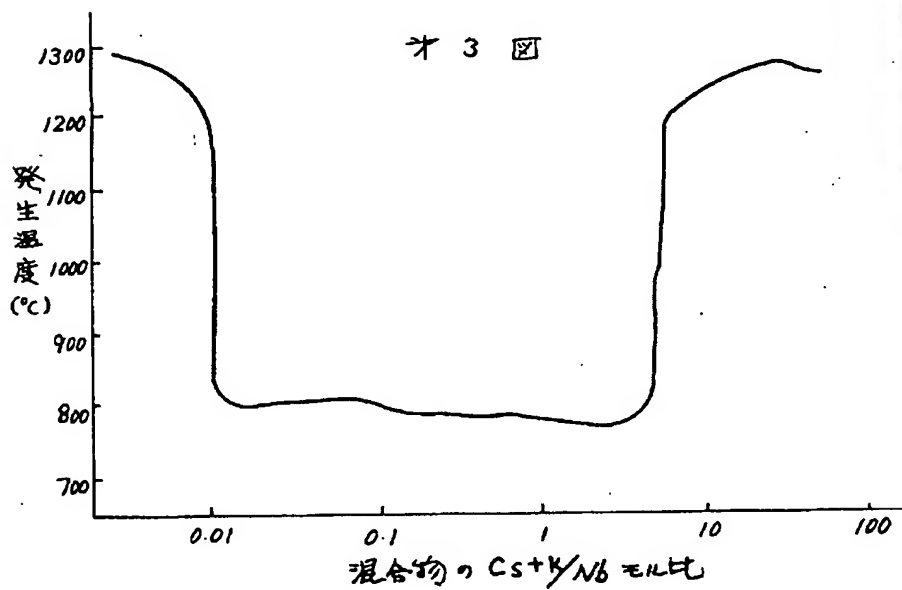


表 1

混 合 物	Nb + Cs <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Si + Cs <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Zr + Cs <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
組 成 比 モル比	$Cs/K = 4$ $(Cs+K)/Nb = 0.1$	$Cs/K = 4$ $(Cs+K)/Si = 0.1$	$Cs/K = 4$ $(Cs+K)/Zr = 0.1$
光電感度 mA/Lm	100 $n=5$	70 $n=5$	80 $n=5$
発生状態	非常に安定	不安定	安定
発生温度 °C	約 780	約 900	約 900
パンプ 溶断	全くなし	時々あり	なし
予備加熱条件による発生状態	予備加熱条件の変化にも殆んど変りず	非常に変化する	変化する
発生にいたるまでのガス放出	非常に小	大	中
発生状態の制御	容易	困難	普通
還元剤のGetteraction	大	小	大
嵩比重	2.4	0.9	1.8
緩衝剤の必要性	なし	あり	あった方がよい
爆発の危険性	なし	なし	あり
アルカリ金属の収率	大	小	中